ÜBER

PERIDERIVATE DER NAPHTHALINREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

EINGEREICHT VON

ALBERT MINICH

AUS TEMESVÁR (UNGARN).

WIEN 1898.

DRUCK UND VERLAG VON M. SALZER.

ÜBER

PERIDERIVATE DER NAPHTHALINREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

EINGEREICHT VON

ALBERT MINICH

AUS TEMESVÁR (UNGARN).

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

WIEN 1898.

DRUCK UND VERLAG VON M. SALZER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0169

Nachstehende Arbeit wurde am k. k. Technologischen Gewerbe-Museum in Wien in der Zeit vom Februar bis December 1897 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. P. Friedländer

für die mir während der Ausführung dieser Arbeit zutheil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Abkömmlinge des 1, 8 Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphthalins beanspruchen erhebliches theoretisches Interesse, indem sie bis zu einem gewissen Grade das Verhalten von 1, 2 Derivaten zeigen. Die 1, 8 Dioxyverbindungen z. B. haben, wenn auch in geringerem Maße wie die Orthoderivate, in den von ihnen abgeleiteten Farbstoffen Verwandtschaft zu Beizen; die 1, 8 Diamidoderivate sind nicht diazotierbar und werden, wie 1, 2 Derivate, durch salpetrige Säure in azimidartige Verbindungen übergeführt; mit 1, 2 Diketoverbindungen entstehen chinoxalinartige Körper.

Die Peridervate sind aber auch von hoher technischer Wichtigkeit. Die Azofarbstoffe der 1, 8 Dioxynaphthalinsulfosäuren sind fast durchgängig durch ein sehr gutes Egalisierungsvermögen, durch eine hervorragende Lichtechtheit und häufig durch eine reine Nuance ausgezeichnet. So findet die 1, 8 Dioxy- 4 (5) Monosulfosäure S sehr weitgehende Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen für Baumwolle und Wolle. Diese lassen sich wie die Chromotrope durch Nachbehandlung mit Chromnatron auf der Faser fixieren, häufig unter Bildung anders gefärbter Oxydationsproducte. Gleiches gilt auch für ihre Monalkylderivate; noch hervorragender tritt diese Eigenschaft

bei der 1, 8 Dioxy 3, 6 Naphthalindisulfosäure (Chromotropsäure) hervor.

Die 1, 8 Amidonaphthol 4 Sulfosäure ist von technischer Bedeutung wegen ihrer sehr dunkel gefärbten Disazoverbindungen (Wollschwarz).

Überaus wichtig ist die 1, 8 Amidonaphthol 3, 6 Disulfosäure H, deren durch alkalische Combination abgeleitete Azoderivate sich auf der Faser diazotieren und entwickeln lassen und deren Diazoderivate sowohl in der Woll-, wie in der Baumwollfärberei Verwendung finden. Von technischer Bedeutung ist ferner das 1, 8 Dinitronaphthalin wegen seiner Überführbarkeit in Naphthazarin und Echtschwarz.

Für die Darstellung dieser wichtigen Verbindungen bilden das Ausgangsmaterial die α-Naphthylamin- und α-Naphthol-8 Sulfosäuren, die ihrerseits ausschließlich durch Nitrierung und Reduction von Naphthalinsulfosäuren entstehen und welche durch Kalischmelze in 1, 8 Amidooxy- respective 1, 8 Dioxynaphthalin übergehen; ferner die 1, 8 Dinitronaphthalinderivate, die durch Reduction in 1, 8 Diamidoverbindungen übergehen.

Die Darstellung des 1, 8 Naphthylendiamins gelang zuerst E. Lautemann und A. A. de Aguiar.*) Die Autoren reducierten sogenanntes β (1, 8) Dinitronaphthalin mit Jodphosphor und wenig Wasser unter Kühlung und erhielten ein leicht zersetzliches, sich schon am Licht schwärzendes Jodür der Formel $C_{10}H_6(NH_2)_2.2HJ$, das bei geringem Erhitzen ein Molecül Jodwasserstoff verliert. De Aguiar fügt**)

*) Bull. de la soc. chim. 1865. p. 256.
**) Ber. III. 28.

seinen Mittheilungen die Darstellungen des Sulfats aus dem Jodür und Schwefelsäure und die des Chlorids aus dem Jodür mit rauchender Salzsäure, sowie aus dem Sulfat durch Umsetzung mit Chlorbaryum, hinzu. Derselbe Autor beschreibt auch*) die Darstellung der freien Base und als scharfe Reaction auf letztere ihr Verhalten gegen salpetrige Säure, mit welcher ein ziegelrother Niederschlag, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} N$, Naphthalin-1, 8 Azimid entsteht. Ladenburg**) erhielt das Doppelsalz des Diamins durch Reduction von β-Dinitronaphthalin mit Zinnsalz in alkoholisch-salzsaurer Lösung, fällte das Zinn mit Schwefelwasserstoff und, nach dem Einengen des Filtrats im Schwefelwasserstoffstrome das Chlorhydrat des Diamins mit concentrierter Salzsäure.

Auch Erdmann***) benützte Zinnchlorür und concentrierte Salzsäure zur Reduction, stellte das Sulfat und die freie Base dar und fand die Angaben de Aguiar's im ganzen bestätigt.

Angesichts dieser ungenauen wissenschaftlichen Durcharbeitung eines so wichtigen Capitels empfahl sich eine Ergänzung dieser Angaben in verschiedener Richtung.

*) Ber. VII. 309.
**) Ber. X. 550.
***) Ann. 247, pag. 363.

Darstellung von 1, 8 Diamidonaphthalin.

Für die Darstellung des Naphthylenperidiamins empfiehlt es sich nach den vorliegenden Angaben, die ich durchaus bestätigen kann, vom 1, 8 Dinitronaphthalin auszugehen, da die Überführung des 1, 8 Dioxynaphthalins durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck auch nach den Angaben von Erdmann*) nur wenig glatt verläuft. Das für die nachstehenden Versuche nothwendige 1, 8 Dinitronaphthalin stellte ich mir nach den Angaben von Gassmann**) her und zwar nach der zweiten daselbst angeführten Methode, die in Bezug auf Peridinitronaphthalin relativ die günstigsten Resultate liefert; doch erhielt ich dabei auch wesentliche Mengen von 1, 5, 8 Trinitronaphthalin vom Sm. P. 154°, welches nur schwierig vom 1, 8 Dinitronaphthalin zu trennen ist.

Neuerdings liegt eine Patentanmeldung der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning vor, in welcher constatiert wird, dass die Nitrierungsresultate wesentlich anders sind, wenn man statt nach obigem Verfahren mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte auf in concentrierter Schwefelsäure gelöstes Mononitronaphthalin einwirkt. Es soll sich hiebei nämlich in beträchtlicher Menge 1, 3 Dinitronaphthalin bilden, welches

*) Ann. 247, p. 363.
**) Ber. 1896, p. 1247.

von den gleichzeitig entstehenden Isomeren auf Grund seiner größeren Löslichkeit getrennt werden kann. Eine Wiederholung der Patentangaben ergab indes, dass dieselben zumindest incorrect sind, indem es mir nicht gelang, in einigermaßen größerer Quantität die 1, 3 Verbindung zu erhalten. Ich verfuhr in folgender Weise:

20 g reines Mononitronaphthalin wurde in der 15fachen Menge 66grädiger Schwefelsäure gelöst, das Ganze in einem Nickeltiegel unter —10° C. abgekühlt und tropfenweise unter Umrühren ein kaltes Gemisch aus der berechneten Menge 61grädiger Salpetersäure und doppelt soviel concentrierter Schwefelsäure zufließen gelassen. Die ursprünglich dunkelrothe Lösung färbt sich ganz hell; dabei entsteht ein zunehmender krystallinischer weißlich-gelber Niederschlag. Nachdem das Reactionsproduct 12 Stunden bedeckt stehen gelassen wurde, saugte ich das Ausgeschiedene über Asbest ab und wusch mit kalter Schwefelsäure, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr gab, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Der Rückstand betrug nach dem Trocknen circa 10 g; seine Reinigung erfolgte durch Extraction mit Aceton, bis der ungelöste Antheil bei 214° schmolz. Aus Xylol umkrystallisiert erhielt ich 6·75 g reines 1, 5 Dinitronaphthalin vom Sm. P. 217° in langen Nadeln. Ausbeute circa 30·75%.

Zur Trennung vom 1, 8 Dinitronaphthalin empfehlen sich nebst Aceton vornehmlich Pyridin, ferner auf 100° erwärmte 66grädige Schwefelsäure, auch Xylol, Toluol, Alkohol, in welchen Lösungsmitteln ebenfalls das sogenannte α-Dinitronaphthalin (im letzteren

übrigens auch das β-Dinitronaphthalin) schwerer löslich ist.

Der in kalter Schwefelsäure gelöste Antheil des Nitrierungsproductes wurde in Wasser eingegossen, coliert, gewaschen und getrocknet. Es hinterblieben circa 15 g eines hellgrauen Pulvers, woraus ich mit kaltem Äther, kaltem Eisessig oder Schwefelkohlenstoff circa 5 g eines Productes isolieren konnte, das ziemlich scharf um 140° schmolz und aus Alkohol in aus Säulchen zusammengesetzten drusenartigen Aggregaten krystallisiert.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0·1993 g Substanz lieferten:
0·3714 g CO_2 entsprechend 0·1013 g C und
0·0371 g H_2O entsprechend 0·00413 g H

II. 0·174 g Substanz gaben bei 739·5 mm Barometerdruck und 20° C. . . . . 25·21 mgr N

berechnet für $C_{10}H_6N_2O_4$		$C_{10}H_5N_3O_6$	Gefunden
C = . . .	55·05	45·60	50·83
H = . . .	2·75	1·90	2·07
N = . . .	12·85	15·97	14·49

Die Zahlen deuten auf ein Gemisch von Di- und Trinitronaphthalin.

Der in kaltem Eisessig (kaltem Äther, Schwefelkohlenstoff) unlösliche Antheil wurde mit dem nach Abdunsten des Acetons erhaltenen, sowie dem aus den Mutterlaugen des 1, 5 Dinitronaphthalins vom ungefähr gleichen Schmelzpunkte vereinigt und aus Pyridin zu besonders schönen, großen Krystallblättern vom Sm. P. 170° umkrystallisiert; Ausbeute circa 7 g reines 1, 8 Dinitronaphthalin. Daneben entsteht auch etwas Trinitronaphthalin vom Sm. P. 154° (hellgelbe

Nadeln) von fast gleicher Löslichkeit wie 1, 8 Dinitronaphthalin.

Behufs Reduction wurden 120 g Zinnchlorür mit 55 g concentrierter Salzsäure erwärmt und allmählich das feingepulverte 1, 8 Dinitronaphthalin eingetragen. Es tritt heftige Erwärmung ein, so dass Kühlung nothwendig ist; nach dem Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz feinkrystallinisch aus. Zur Abscheidung des reinen Chlorhydrats wurde nun in der Kälte mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die röthlich gefärbte ätherische Lösung abgedunstet, hierauf mit etwas Wasser aufgenommen und mit concentrierter Salzsäure gefällt. Mit Glaubersalz wird aus der ätherischen Lösung das krystallinische Sulfat gefällt.

Zweckmäßiger verfuhr ich noch, indem ich die klare Lösung, die bei der Reduction des 1, 8 Dinitronaphthalins mit Zinnsalz und concentrierter Salzsäure entstand, mit concentrierter Jodkaliumlösung fällte. Ich erhielt so gelbliche Krystalle des Jodids, die ich in Wasser unter Zusatz von schwefeliger Säure behufs Vermeidung von Oxydation durch gelindes Erwärmen löste; beim Übersättigen mit Kochsalz fiel fast farbloses Chlorhydrat, das sich aber beim Aufbewahren dunkel färbte, aus.

Die Base, wie auch die Salze oxydieren sich mit Eisenchlorid unter blauvioletten Farbenerscheinungen.

Combination des 1, 8 Diamidonaphthalins mit p-Diazobenzolsulfosäure.

Die wässerige Lösung des salzsauren Diamins wurde mit Natriumacetat versetzt und mit der be-

rechneten Menge (1 Molecül) diazotierter Sulfanilsäure, in Wasser suspendiert, combiniert. Es fiel ein blauvioletter Niederschlag, der sich in Alkalien und Ammoniak mit rother Farbe, in concentrierter Salzsäure mit violettrother Farbe löste. Der Farbstoff wurde nach kurzem Stehen abgesaugt, in concentriertem Ammoniak gelöst, filtriert, dann angesäuert, mit Zinkstaub reduciert, die klare Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und das Filtrat mit etwas Eisenchlorid versetzt. Mit Wasserdämpfen destillierten gelbe, aus verfilzten Nädelchen zusammengesetzte Flocken, die sich in Alkalien mit purpurrother Farbe lösten: Juglon.

Die alkalische Lösung des Monoazofarbstoffes combiniert, wenn mit Essigsäure angesäuert, noch mit einem 2. Molecül diazotierter Sulfanilsäure; es entsteht nach kurzer Zeit ein mehr blaustichiger unlöslicher Farbstoff, der sich in Alkalien und Ammoniak mit braunrother, in concentrierter Salzsäure mit violetter Farbe löst. Mit Zinkstaub, wie oben behandelt, erhielt ich eine farblose Lösung, die sich rasch unter Rothfärbung oxydiert. Mit Äther ausgeschüttelt, erhielt ich eine rothe Lösung, bei Zusatz von Alkali eine kornblumenblaue Färbung: Naphthazarin.

Darstellung von 1, 8 Amidooxynaphthalin.

Zur Darstellung des 1, 8 Amidonaphthols wurde einerseits von der 1, 8 Naphthylaminsulfosäure, andererseits von der 1, 8 Amidonaphthol 4 Sulfosäure ausgegangen.

I. 30 g Naphthylaminsulfosäure wurden bei 200 bis 210° innerhalb einer Stunde allmählich in das ge-

schmolzene Gemisch von 45 g Ätznatron, 45 g Ätzkali und einigen Tropfen Wasser eingetragen und 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf 230 bis 240° erhitzt, solange, bis eine Probe der Schmelze, in mit der 10fachen Menge Wasser verdünnter Salzsäure kochend gelöst und filtriert, beim Erkalten keine Abscheidung der Säure mehr zeigte. Die erkaltete Schmelze wurde hierauf in eine Mischung von 240 g 30%iger Salzsäure und 240 cm^3 Wasser eingetragen, aufgekocht, filtriert und die schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit kochend mit 30 g Glaubersalz versetzt, wodurch das Sulfat des 1, 8 Amidonaphthols als dichter, weisser Niederschlag gefällt wurde.

II. 24 g 1, 8 Amidonaphthol 4 Sulfosäure (bezüglich Eigenschaften und Darstellung siehe unten) wurden mit 50 g Schwefelsäure und 200 cm^3 Wasser vermischt und im Autoclaven 2 Stunden auf 140° erhitzt; aus der erkalteten Reactionsmasse krystallisierte das Sulfat des 1, 8 Amidonaphthols aus.

Nach dem Absaugen des Sulfats wurde dieses in wenig heißem Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und die freie Base mit Benzol ausgeschüttelt. Aus der filtrierten, mit Ligroïn bis zur Trübung versetzten röthlichen Lösung schieden sich beim Verdunsten zunächst weiße Nadeln ab, die bald zu grauen Flocken wurden.

Das Product schmilzt bei 94 bis 97° unter Schwärzung. In kaltem Wasser ist es schwer, in heißem leicht löslich; leicht in Salzsäure, Alkalien, Benzol, etwas in Äther, nicht in Petroläther. Mit Eisenchlorid gibt die Base einen laubgrünen, mit

Chromsäure einen braunen Niederschlag, mit Ammoniak hellgrüne Flocken.

Die Analysen ergaben:

I. In 0·1972 g Substanz

0·541 g CO_2 entsprechend 0·1476 g C

0·1017 g H_2O entsprechend 0·0113 g H.

II. In 0·1355 g Substanz bei 16° C. und 735 mm Barometerdruck 11·3 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{10}H_9NO$:
C . . .	74·90	. . . 75·47
H . . .	5·73	. . . 5·67
N . . .	9·29	. . . 8·80

Zur Reindarstellung des schwefelsauren Salzes wurde das unreine Präparat mit Thierkohle und Wasser aufgekocht, filtriert, und das Filtrat mit Glaubersalz gefällt; die ausfallenden Krystalle mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, dann getrocknet.

Für 0·126 g Sulfat wurden bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge (1 cm^3 = 0·005317 g KOH) und Phenolphthaleïn als Indicator 5·8 cm^3 verbraucht:

Gefunden:	Berechnet auf $2C_{10}H_9NO.H_2SO_4$:
22·013	. . . 22·097% H_2SO_4

Zur Darstellung des Chlorhydrats wurden 10 g des Sulfats zunächst mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, mit Salzsäure angesäuert, mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat mit überschüssiger rauchender Salzsäure gefällt. Das in concentrierter Salzsäure unlösliche salzsaure 1, 8 Amidonaphthol fiel krystallisiert aus, wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Exsiccator

über concentrierter Schwefelsäure getrocknet; es färbt sich rasch grau.

Für 0·289 g Chlorhydrat wurden 15·2 cm^3 $^1/_{10}$ Normal Kalilauge (1 cm^3 = 0·00531715 g KOH) mit Phenolphthaleïn als Indicator verbraucht.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{10}H_9NO.HCl$:
17·93	18·67% HCl

Acetylderivat des 1, 8 Amidonaphthols.

5 g des aus heißem Wasser mittels Thierkohle umkrystallisierten Chlorhydrates wurden mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid 5 Minuten im Kölbchen erhitzt, heiß filtriert und in Wasser eingegossen, neuerdings bis zur Lösung erhitzt, heiß filtriert und langsam krystallisieren gelassen. Weiße Krystalle vom Sm. P. 138° C.

Die Analysen ergaben:

I. In 0·1420 g Substanz

0·507 g CO_2 entsprechend 0·13827 g C
0·0805 g H_2O entsprechend 0·00894 g H.

II. In 0·2491 g Substanz bei 22° C. und 716 mm Barometerdruck 15·3 m^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{10}H_6(OH)(NH.COCH_3)$:
C	68·79	69·26
H	6·29	5·97
N	6·99	6·97

1, 8 Chlornaphthol.

5 g des Chlorhydrats wurden mit Wasser zum Kochen erhitzt, filtriert, das Filtrat mit Kupferchlorür im Überschusse versetzt, dann Salzsäure und eine Lösung von 2 g Natriumnitrit zugefügt, vorsichtig erwärmt, schließlich mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat wurde ausgesalzen und mit Äther ausgeschüttelt; der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt in geringer Menge gelbe, intensiv riechende Nadeln. Die sehr schlechte Ausbeute verhinderte eine nähere Untersuchung.

Azofarbstoffe mit p-Nitrodiazobenzol.

Die Lösung von 1 g des angesäuerten salzsauren Amidonaphthols wurde mit der berechneten Menge (1 Molecül) der Diazolösung combiniert. Es fiel ein rother, in Eisessig leicht löslicher Niederschlag.

Die alkalische Lösung von 1 g Amidonaphtholchlorhydrat combiniert mit 2 Molecülen der Diazoverbindung; bei Zusatz von verdünnter Essigsäure fällt ein grünlichschwarzer Niederschlag.

Azofarbstoffe mit p-Diazobenzolsulfosäure.

Wird ein Molecül des salzsauren Amidonaphthols unter Zusatz von essigsaurem Natron mit der berechneten Menge diazotierter Sulfanilsäure versetzt, so fällt ein granatrother Niederschlag, der in Alkalien

und Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist; die alkalische Lösung des Chlorhydrats combiniert auch ein zweitesmal und beim Ansäuern fällt ein viel blauerer Farbstoff.

Combination von 1, 8 Dioxynaphthalin mit p-Diazobenzolsulfosäure.

2 g Dioxynaphthalin wurden in Alkohol gelöst, mit Natriumacetat und etwas Wasser versetzt, um es fein vertheilt zu erhalten, und unter Umrühren 1 Molecül der in Wasser aufgeschlemmten diazotierten Sulfanilsäure hinzugefügt; es entsteht ein rother Farbstoff.

In alkalischer Lösung combiniert das Peridioxynaphthalin mit 2 Molecülen der Diazoverbindung; es entsteht ein blaurother, in Wasser etwas leichter löslicher Farbstoff.

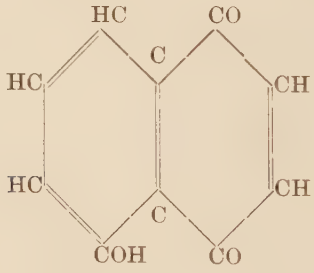
Juglon und Naphthazarin.

Wie aus den mit 1, 8 Naphthylendiamin dargestellten Azofarbstoffen, lässt sich auch aus den oben beschriebenen, mit 1, 8 Amidooxynaphthalin, respective 1, 8 Dioxynaphthalin erhaltenen Farbstoffen Juglon und Naphthazarin darstellen.

Der Monoazofarbstoff wurde behufs völliger Abscheidung ausgesalzen, abgesaugt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, dann in concentriertem Ammoniak gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Zinkstaub bis zur Reduction erhitzt. Aus dem entfärbten Filtrate scheiden sich beim Abkühlen Nadeln von Sulfanilsäure nebst farblosen Flocken aus. Mit

Eisenchlorid versetzt und mit Wasserdämpfen destilliert, erhielt ich Juglon; die Ausbeute ist wesentlich besser, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet. Um auch das im mitdestillierten Wasser Gelöste zu gewinnen, wurde das ganze Destillat mit Chloroform ausgeschüttelt, dann, mit Alkohol versetzt, krystallisieren gelassen. Lange Nadeln von gelber bis rother Farbe; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, weniger in Äther, Ligroïn. Wird es im Capillarröhrchen über 125° erhitzt, so schwärzt es sich, bei 151° schmilzt es. Mit Alkalien färbt es sich purpurroth, ebenso mit Ammoniak; doch geht die Färbung bald in braun über. In concentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe und scheidet sich beim Verdünnen unverändert aus. Die alkoholische Lösung mit Kupferacetat versetzt, gibt Rothfärbung.

Aus diesen Beobachtungen geht die vollständige Übereinstimmung mit dem schon bekannten Juglon und die nachfolgende Constitution für dasselbe hervor:



Die Analyse von 0·1973 g Substanz ergab:
0·4957 g CO_2 entsprechend 0·1352 g C.
0·04952 g H_2O entsprechend 0·0055 g H.

In 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{10}H_6O_3$:
C . . .	68·52 . . .	68·93
H . . .	3·65 . . .	3·45

Der Disazofarbstoff wurde wie oben isoliert, in concentrierter Salzsäure gelöst, mit Zinkstaub bis zur Entfärbung erhitzt und filtriert. Das Reductionsproduct scheidet sich anfangs farblos aus, färbt sich jedoch rasch blau; mit Eisenchlorid versetzt, entsteht nach einiger Zeit eine zunehmende schwarze Fällung. Diese wurde gesammelt, gewaschen, getrocknet, endlich mit Eisessig extrahiert und nach dem Abdestillieren des Eisessigs der grünschillernde Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Durch Sublimation erhielt ich rothbraune, metallisch glänzende Nadeln, die sich in Alkali (Ammoniak) kornblumenblau, in rauchender Schwefelsäure fuchsinroth lösen, leicht in Alkohol, Eisessig, schwerer in Äther, Benzol, Chloroform, auch in Wasser ein wenig löslich sind. Die ammoniakalische Lösung gibt, mit Chlorbaryum versetzt, einen blauen Niederschlag.

Aus allen diesen Reactionen geht hervor, dass der beschriebene Körper mit dem bekannten Naphthazarin identisch ist.

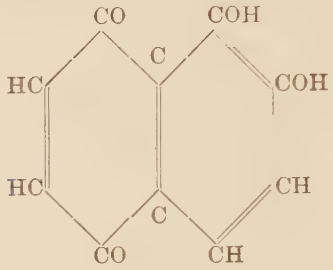
Die Analyse von 0·2057 g Substanz ergab:

0·4785 g CO_2 entsprechend 0·1305 g C
0·0636 g H_2O entsprechend 0·00708 g H

In 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{10}H_6O_4$:
C . . .	63·44 . . .	63·00
H . . .	3·44 . . .	3·16

Für das Naphthazarin hat W. Will*) die Formel



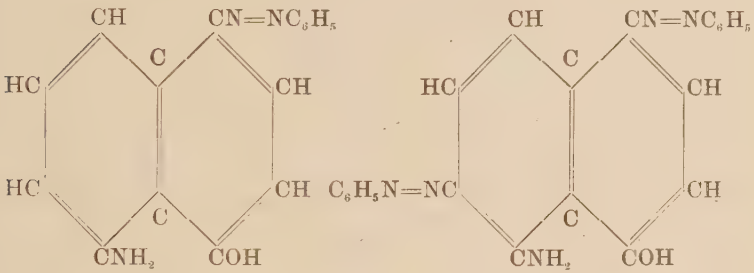
aufgestellt.

Er gelangte nämlich, vom 1, 5 Dinitronaphthalin ausgehend, durch Kochen mit Salpeterschwefelsäure zu dem von A. de Aguiar sogenannten α-Tetranitronaphthalin, welches er durch Behandlung mit Aceton in einen löslichen und einen unlöslichen Antheil schied; letzterer (ohne Schmelzpunkt und sich bei 200° zersetzend) gab durch Oxydation p-Dinitrophtalsäure; da er dasselbe Tetranitronaphthalin auch durch weiteres Nitrieren von 1, 8, 5 und von 1, 2, 5 Trinitronaphthalin erhielt, so folgt für dasselbe die Stellung der Nitrogruppen in 1, 2, 5, 8 [1, 4, 5, 6] und die gleiche Constitution auch für das Naphthazarin, das Will**) durch Reduction des Tetranitronaphthalins und Oxydation der Tetraamidoverbindung mit Eisenchlorid erhielt.

Da ich nun Juglon [O : O : OH = 1 : 4 : 5] und Naphthazarin [O : O : OH : OH = 1 : 4 : 5 : 6] aus den Azofarbstoffen des Peri-Diamidonaphthalins, -Amidonaphtols und -Dioxynaphthalins erhielt, so folgt daraus, dass, während die Combination mit dem ersten Molecül

*) Ber. 28, p. 367.
**) Ber. 28, p. 2234.

des Diazokörpers in p-Stellung zur Hydroxylgruppe erfolgte, das zweite Molecül, nicht wie man vermuthen möchte, die zweite freie p-Stelle aufsucht, sondern in o-Stellung zur Amidogruppe eintritt. Die Constitution des Mono- respective Disazofarbstoffes ist also beispielsweise die folgende:



Angebliches 1, 8 Dioxynaphthalin von Meldola.

Meldola und Hughes*) berichteten über die Darstellung eines Körpers, dem sie die Constitution eines 1, 8 Naphthochinons zuschrieben, indem sie durch Reduction dieses Körpers mit Zinkstaub in Eisessiglösung zu Peridioxynaphthalin, daraus mit Essigsäureanhydrid zu dessen Diacetylderivat gelangten. Da die Autoren für das Dioxynaphthalin angeben, dass es in Wasser und Alkohol schwer löslich sei und bei 205° ohne zu schmelzen schwarz werde, mit Kaliumbichromat oxydiert, das Chinon regeneriere, ferner, dass sich das Diacetylderivat bei 226—227° ohne zu schmelzen schwärze und gleichfalls in Alkohol schwer löslich sei, indes Erdmann**), übereinstimmend mit den Reac-

*) Journal of the Chem. Soc. 15. Mai 1890.
**) Annal. 247.

tionen der Producte, die ich in Händen hatte, die Sm. P. 140, respective 194—197 und die leichte Löslichkeit beider Körper in Alkohol hervorhebt, so veranlassten mich diese Widersprüche zu einer genauen Nacharbeitung der Meldola'schen Angaben.

50 g α-Naphthol wurden in 250 cm^3 Eisessig gelöst und die theoretische Menge Brom für Erzielung eines Dibrom-Substitutionsproductes unter Kühlen und häufigem Umschütteln nach und nach zugesetzt. Die Lösung erstarrt, indem sich ein Additionsproduct in weißen Krystallen ausscheidet, während sich noch wenig Bromwasserstoff entwickelt. Nachdem die ganze Brommenge zugesetzt war, wurde erwärmt, wobei Lösung und starke Bromwasserstoffentwicklung eintrat. Als diese nach 8 Stunden völlig aufgehört hatte, wurde noch etwas Zinkstaub hinzugefügt, abgekühlt und filtriert. Beim Eingießen des Filtrats in Wasser scheiden sich weiße Flocken des Dibrom α-Naphthols aus, die aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Sm. P. 106° krystallisieren und sich an der Luft verfärben. 20 g des trockenen Productes wurden allmählich in circa 140 cm^3 frisch bereiteter und gut gekühlter rauchender Salpetersäure von der Dichte 1·5 eingetragen und jedesmal geschüttelt, wobei starke Bromentwicklung auftrat. Nach einer halben Stunde wurde in Wasser eingegossen, der entstehende hellgelbe Niederschlag abgesaugt, gewaschen, bis keine freie Säure mehr nachweisbar war und aus Alkohol, dann wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Das entstandene γ-Brom-Indon $C_6H_4 \begin{cases} CO \\ CBr \end{cases} > CH$ wurde mit den Angaben übereinstimmend in gelbbraunen Prismen er-

halten, die bei 127—128° schmelzen, vorsichtig erhitzt, zu feinen, hellgelben Nädelchen sublimieren und in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aceton, heißem Petroläther ziemlich leicht, schwerer in Äther, nicht in Wasser löslich sind.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten die Autoren kleine Mengen des sogenannten Perinaphthochinons als Rückstand. Mir gelang es nun nicht immer und auch dann nur in sehr geringer Ausbeute (kaum 1%), einen in Alkohol unlöslichen Rückstand zu erhalten, der aus Eisessig in strohgelben Nädelchen krystallisiert, die brom- und stickstofffrei sind, bei schwachem Erhitzen sublimieren, bei 260°, ohne zu schmelzen, sich unter Schwärzen zersetzen und die von Meldola und Hughes erwähnte Unlöslichkeit in sämmtlichen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufwiesen, mit Ausnahme von Eisessig und Nitrobenzol und auch in diesen beiden nur bei Anwendung eines großen Überschusses. Hingegen machte ich die Beobachtung, dass auch das reine γ-Br-Indon bei längerer Behandlung mit Alkohol schwerer löslich wird, namentlich wenn es kurze Zeit wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde; es gibt dann mit Phenyl-Hydrazin genau die gleiche Purpurfärbung, löst sich ebenso mit rother Farbe beim Kochen mit Alkalien, wird aber aus der Lösung durch Säuren wieder unverändert abgeschieden, wie das angebliche Chinon. Ein Versuch, durch Oxydation des γ-Br-Indons mit Wasserstoffsuperoxyd zum Körper von Meldola zu gelangen, verlief jedoch resultatlos.

Da die geringen Ausbeuten zu einer eingehenden Untersuchung nicht ausreichten, wurde versucht, aus dem Reste des verfügbaren Materiales durch Destil-

lation mit Zinkstaub eventuell den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff zu erhalten. Hiebei konnte nur constatiert werden, dass sich kein Naphthalin bildet, was die Zugehörigkeit der Verbindung zur Naphthalinreihe äußerst unwahrscheinlich macht.

Die Analyse ergab in 0·1421 g Substanz:

0·3489 g CO_2 entsprechend 0·09516 g C
0·052 g H_2O entsprechend 0·00578 g H.

In 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{10}H_6O_2$:
C . . .	66·96	. . . 75·95
H . . .	4·07	. . . 3·79

Die Zahlen stimmen also nicht auf Naphthochinon, vielmehr auf einen Körper der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_3$:

[C . . . 67·60, H . . . 4·23].

1, 8 Amidonaphtholmonosulfosäure.

Durch Behandlung des salzsauren Peri-Amidooxynaphthalins mit concentrierter Schwefelsäure wurde eine Monosulfosäure erhalten, die sich von der 1, 8 Amidonaphthol-4-sulfosäure S wesentlich unterscheidet.

5 g des Chlorhydrats wurden mit 20 g concentrierter Schwefelsäure unter Kühlung versetzt, bis sich eine Probe in Soda klar löste. Das Reactionsproduct wurde in Eiswasser eingetragen, abgesaugt, der Rückstand mit Kreide und Wasser gekocht, heiß filtriert, und mit Salzsäure versetzt, abkühlen gelassen. Die ausgeschiedene Säure wurde durch Lösen in Ammoniak,

Aufkochen mit Thierkohle und Fällen der geklärten Lösung mit Salzsäure gereinigt. Mit Aluminiumamalgam in neutralgehaltener Lösung behandelt, regeneriert die Säure leicht das 1, 8 Amidonaphthol.

Schwefelbestimmung:

Berechnet auf $C_{10}H_5\begin{cases}OH\\NH_2\\SO_3H\end{cases}$ . . 13·39% S

Gefunden: . . . . . 13·91% S

Barytsalz der Monosulfosäure.

5 g der reinen Säure wurden mit kohlensaurem Baryum gekocht, filtriert und heiß gewaschen. Das Filtrat wurde vorsichtig eingedampft, mit Alkohol, in dem das Salz schwer löslich ist, aufgenommen, filtriert und am Filter mit Alkohol gewaschen, hierauf in wenig Wasser gelöst und in gleicher Weise behandelt, schließlich getrocknet und verascht. Die Lösung des Salzes ist grün, angesäuert blauviolett.

Berechnet auf $2\,(C_{10}H_5 . OH . NH_2 . SO_3) + 1$ Ba 22·35% Ba; gefunden . . . . 22·07% Ba.

Nachfolgende Tabelle gibt einen Vergleich der neuen Säure mit der Amidonaphtholsulfosäure S.

Vorher wurde noch eine Schwefelbestimmung behufs Identificierung der S-Säure ausgeführt:

Berechnet: 13·39% S; gefunden: 13·47% S.

	Neue Säure	S-Säure
Löslichkeit in Wasser und Alkohol	schwer, selbst beim Kochen	leicht beim Kochen, aus Alkohol in Nadeln
Natronsalz	leicht löslich mit blauer Fluorescenz	leicht löslich, mit grüner Fluorescenz
Mit Eisenchlorid	blaugrün	grün, beim Kochen Verfärbung
Mit Chlorkalk	schmutzig gelbbraun	rothbraun
Mit salpetriger Säure	lösliche Diazoverbindung	lösliche Diazoverbindung
Bleisalz, Silbersalz	unlöslich, weiß, beim Trocknen zersetzlich	unlöslich. weiß, beim Trocknen zersetzlich
Mit Nitranilin diaz. sauer combiniert	unlöslich, roth, mit Alkali grün	unlöslich, roth, mit Alkali grün
detto alkalisch combiniert	unlöslich, blau, dann violett, mit Säure roth	unlöslich, blau, dann rothbraun, mit Säure roth
Mit Sulfanilsäure diaz. sauer combiniert	löslich, roth, mit Alkali purpur	löslich, fluorescierend, rothblau, mit Alkali blauer
detto alkalisch combiniert	ebenso	löslich, fluorescierend, blauroth, mit Säure unverändert
Mit Benzidin diaz. alkalisch combiniert	blau, mit übersch. Tetrazo. od. Säure schwarz	blau, mit übersch. Tetrazo. od. Säure schwarz
Mit 1 Mol. α-Naphtylamin diaz. alk.	röthlichblau, mit Säure violettroth	violettbraun, mit Säure blauroth
detto mit 2 Mol.	blau, mit Säure röther	violett, mit Säure blauroth

Darstellung einer Disulfosäure des I, 8 Amidonaphthols.

5 g salzsaures Amidonaphthol wurden in ein Gemisch von 15 g rauchender und 5 g 66grädiger Schwefelsäure unter Eiskühlung eingetragen, 24 Stunden stehen gelassen, dann in Eiswasser eingegossen, abgesaugt, und das Filtrat in der Kälte mit concentrierter Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde über Asbest filtriert, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, eingedampft, mit Alkohol aufgenommen, erwärmt, wieder filtriert und das Filtrat krystallisieren gelassen.

Schwefelbestimmung:

Berechnet auf $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\NH_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$ . . . 20·06% S

Gefunden: . . . . . 20·47% S

Barytsalz der Disulfosäure.

Circa 1 g der reinen Säure mit kohlensaurem Baryum und Wasser gekocht, heiß filtriert, eingeengt, mit Alkohol gefällt, aus wenig Wasser umkrystallisiert und scharf getrocknet.

Gefunden 17·92% Ba

Berechnet auf $2\left(C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3\\SO_3H\end{cases}\right)+1\,Ba$ . . . 17·72% Ba.

Es entsteht also ein übersaures Salz.

Die Alkalisalze der Disulfosäure zeigen in Lösung eine bläulich bis rothviolette Fluorescenz. p-Nitrodiazobenzol gibt einen unlöslichen, rothen, mit Alkali blau werdenden Niederschlag; in alkalischer Lösung

entsteht ein schwarzbrauner Farbstoff, der sich mit Säuren roth färbt. p-Diazobenzolsulfosäure gibt einen löslichen, rothen Farbstoff, der sich mit Alkali purpur färbt; in alkalischer Lösung entsteht ein fluorescierend rother Azokörper, der sich beim Ansäuern blauer färbt.

Vergleich mit der 1, 8 Amidonaphthol 3, 6 Disulfosäure H.

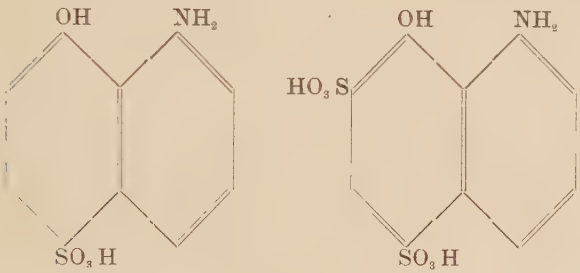
Die behufs Identificierung derselben ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 20·35% S (berechnet 20·06% S). Auch die H-Säure gab ein (schwerer lösliches) Barytsalz, welches 17·02% Ba entsprechend einem übersauren Salze enthält.

	Neue Säure	H-Säure
Löslichkeit in Wasser	in kaltem und heißem leicht	nur beim Kochen leicht
Mit Eisenchlorid	blau	gelbbraun
Mit Chlorkalk	schön roth, bei Überschuss Verfärbung	rothbraun, bei Überschuss verschwindend
Mit Kaliumbichromat	braun	roth
Mit salpetriger Säure	gelb, schwer löslich, mit Soda roth	gelb, schwer löslich, Nadeln, mit Soda violett

Constitution der neuen Mono- und Disulfosäure des 1, 8 Amidonaphthols.

Da bei directer Sulfurierung von α-Naphthol der Eintritt der Sulfogruppen zunächst in p- und o-Stellung zum Hydroxyl erfolgt, so ist anzunehmen, dass

auch bei der Behandlung des 1,8 Amidonaphthols mit concentrierter Schwefelsäure die erste Sulfogruppe in 5, die zweite in 7 eintritt. Die Constitution der oben beschriebenen Säuren ist also vermuthlich die folgende:



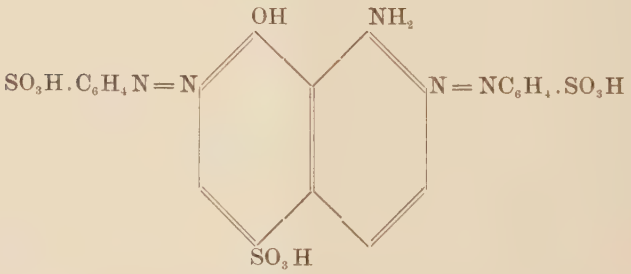
Kraft dieser Vermuthung kann also die Monosulfosäure mit 2 Molecülen einer Diazoverbindung so combinieren, dass eine Azogruppe die p-Stellung aufsucht. Dies zu beweisen, stellte ich mir so einen Disazofarbstoff dar.

5 g des neutralen Natronsalzes der Monosulfosäure wurden unter Umrühren langsam zu 208·3 cm³ $^1/_{10}$ normaler Lösung von diazotiertem α-Naphthylamin fließen gelassen und nach 3 stündigem Stehen mit Natriumacetat versetzt. Es fiel ein violetter Farbstoff, der sich in Alkali mit röthlicherer Farbe löste; der Azokörper wurde ausgesalzen, abgesaugt, mit Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet.

5 g des trockenen Farbstoffes und 7 $^1/_2$ g Natriumacetat zu einem $^1/_2$ l gelöst, wurden unter Eiskühlung mit der berechneten Menge in Wasser aufgeschlemmter p-Diazobenzolsulfosäure combiniert. Nach einiger Zeit fielen violette Flocken, die sich in Alkalien blau lösten. Der Farbstoff wurde in starker Salzsäure ge-

löst, mit Zinkstaub reduciert, was ziemlich lange währte, dann heiß filtriert, mit Alkali übersättigt, vom abgeschiedenen α-Naphthylamin abfiltriert, dann angesäuert und die freie Säure mit Natriumacetat abgestumpft.

Hierauf wurde frisch bereitetes Natriumamalgam zugefügt; bei Zusatz von Essigsäure geht nach einiger Zeit alles in Lösung, indem die Sulfogruppe abgespalten wird und Triamidonaphthol entsteht. Beim Ausschütteln mit Äther geht dieses röthlich gefärbt in Lösung. Es ist auch in Benzol leicht löslich, unlöslich in Natriumcarbonat, besitzt einen intensiven, unangenehmen Geruch und oxydiert sich mit Eisenchlorid unter Blaufärbung. Durch Oxydation des Destillationsproductes mit Wasserdampf konnte kein Naphthazarin (auch kein isomeres) erhalten werden. Es folgt daraus, dass die Säure beidemal in Orthostellung combiniert, der Disazofarbstoff also die nachstehende Formel besitzt:



Die 1, 8 Amidonaphthol 4 Sulfosäure S gab einen Disazofarbstoff, dem wohl eine analoge Constitution zukommt, da er, in gleicher Weise behandelt, auch kein Naphthazarin ergab.

Zusammenstellung.

Die wichtigsten, aus vorstehender Arbeit hervorgehenden Resultate sind die folgenden:

1. Bei der Darstellung von 1,8 Dinitronaphthalin durch Behandlung von Nitronaphthalin mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte bildet sich, entgegen den Angaben von Meister, Lucius und Brüning (Patentanmeldung), kein 1, 3 Dinitronaphthalin.

Als vorzügliches Trennungsmittel von 1, 8 und 1, 5 Dinitronaphthalin hat sich Pyridin erwiesen.

2. Bequemere Darstellung von 1, 8 Diamidonaphthalin durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinnsalz und Salzsäure, Fällen mit Jodkalium als Jodid und Überführung desselben in das Chlorhydrat durch Lösen und Zusatz von Kochsalz.

3. Darstellung von 1, 8 Amidonaphthol aus:

a) 1,8 Naphthylaminsulfosäure durch Kalischmelze,

b) 1,8 Amidonaphthol 4 Sulfosäure durch Erhitzen unter Druck.

Sm. P. der Base 94—97°; Darstellung des Sulfats und Chlorhydrats. Sm. P. des Acetylderivats 138°.

4. Das von Meldola und Hughes dargestellte sogenannte Perinaphthochinon gibt reduciert kein

1, 8 Dioxynaphthalin und scheint überhaupt kein Naphthalinderivat zu sein.

5. Darstellung von Mono- und Disazofarbstoffen des 1, 8 Diamido-, 1, 8 Dioxy- und 1, 8 Amidooxynaphthalins.

6. Neue Synthesen von Juglon und Naphthazarin aus diesen Azokörpern; Schluss auf die Stellung der Azogruppen in den genannten Farbstoffen.

7. Darstellung einer Mono- und einer Disulfosäure des Periamidonaphthols; Salze und Reactionen derselben. Unterschiede von den bereits bekannten isomeren Säuren.

8. Darstellung und muthmaßliche Constitution der Azoderivate dieser Säuren.